

D.

127.

55388

Dr.

ÉRTEKEZÉSEK

TERMÉSZETTUDOMÁNYOK KÖRÉBŐL.

KIADJA A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA.

A III. OSZTÁLY RENDELETÉBŐL

SZERKESZTI

SZABÓ JÓZSEF,

OSZTÁLYTITKÁR

VIII. KÖTET. VII. SZÁM. 1877.



TANULMÁNYOK

AZ

ALDEHYDEK VEGYÜLETEIRŐL

PHENOLOKKAL.

(ELSŐ ÉRTEKEZÉS.)

DI-HYDROXYPHENYL-AETHAN ÉS VEGYÜLETEI.

IRTA

D^r. FABINYI RUDOLF.

(A III. osztály ülésén, 1877. június 11. bemutatta Nendtvich K.)

— 3 — Ára 10 kr. — 6 —

BUDAPEST, 1877.

A M. TUD. AKADÉMIA KÖNYVKIADÓ-HIVATALA.

(Az Akadémia épületében.)



É R T E K E Z É S E K

a természettudományok köréből.

Első kötet. 1867–1870.

I. Az Ozon képződéséről gyors égéseknél. — A polhorai sósforrás vegyelemzése. Th a n. 12 kr. — II. A közép idegrendszer szürke Állományának és egyes ideggyökök eredeteinek tájviszonyai. L e n h o s s é k. 12 kr. — III. Az állattenyésztés fontossága s jelenlegi állása Magyarországon. Z l a m á l. 30 kr. — IV. Két új szemmérészeti mód. J e n d r á s s i k. 70 kr. — V. A magnetikai lehajlás megméréseiről. S c h e n z l. 30 kr. — VI. A gázok összenyomhatóságáról. A k i n. 10 kr. — VII. A Szénéleg Kénegről. Th a n. 10 kr. — VIII. Két új kén-savas Káli-Kadmium kettőssónak jegeczalakjairól. K r e n n e r. 15 kr. — IX. Adatok a hagymáz oktanához. R ó z s a y. 20 kr. — X. Faraday Mihály. A k i n. 10 kr. — XI. Jelentés a London- és Berlinből az Akadémiának küldött meteoritekről. S z a b ó. 10 kr. — XII. A magyarországi egyenesrőpűek magánrajza. F r i v a l d s z k y. 1 frt 50 kr. — XIII. A féloldali ideges főfájás. F r o m m h o l d. 10 kr. — XIV. A harkányi kénes víz vegyelemzése. Th a n. 20 kr. — XV. A szulinyi ásványvíz vegyelemzése. L e n g y e l. 10 kr. — XVI. A testgyógyászat újabb haladásának tudományos állása napjainkban, három kiválóbb köresettel felvilágosítva. B a t i z f a l v y. 25 kr. — XVII. A görcső alkalmazása a közzetanban. K o c h. 30 kr. — XVIII. Adatok a járványok oki viszonyaiboz R ó z s a y. 15 kr. — XIX. A sili-kátok formulázásáról. W a r t h a. 10 kr.

Második kötet. 1870–1871.

I. Az állati munka és annak forrása. S a y. 10 kr. — II. A mész geológiai és technikai jelentősége Magyarországon. B. M e d n y á n s z k y. 20 kr. — III. Tapasztalataim a szesz italokkal, valamint a dohanynyal való visszaélésekről mint a láttompulat okáról. H i r s c h l e r. 80 kr. — IV. A hangrezgés intenzitásának méréséről. H e l l e r. 12 kr. — V. Hő és nehézkedés. G r e g u s s. 12 kr. — VI. A Ceratozamia himsejtjeinek kifejlődése és alkatáról. J u r á n y i. 40 kr. — VII. A kettős torzszülés bonczana. S c h e i b e r. 30 kr. — VIII. A Pilobolus gombának fejlődése- és alakjairól. K l e i n. 15 kr. — IX. Oedogonium diplandrum s a nemzési folyamat e moszatnál. J u r á n y i. 35 kr. — X. Tapasztalataim az artézi szőkőkutak furása körül. Z s i g m o n d y. 50 kr. — XI. Néhány Floridea Kristalloidjairól. K l e i n. 25 kr. — XII. Az Oedogonium diplandrum (Jur.) termékenyített petesejtjéről J u r á n y i. 25 kr. — XIII. Az esztergomi búrányrétegek és a kisczelli tállyag földtanikora. H a n t k e n. 10 kr. — XIV. Sauer Ignác emléke. D r. P o o r. 25 kr. — XV. Görösövi kőzetvizsgálatok. K o c h. 40 kr.

Harmadik kötet. 1872.

I. A kapaszkodó hajózásról. K e n e s s e y. 20 kr. II. Emlékezés Neilreich Ágostról. H a z s l i n s z k y. 10 kr. III. Frivaldszky Imre életrajza. N e n d t v i c h. 20 kr. IV. Adat a szaruhártya gyurmájába lerakodott festanyag ismertetéséhez. H i r s c h l e r. 20 kr. V. Közlemények a m. k. egyetem vegytani intézetéből. D r. F l e i s c h e r és D r. S t e i n e r részéről Előterjeszti Th a n. 20 kr. — VI. Közlemények a m. k. egyetem vegytani intézetéből, saját maga, valamint D r. L e n g y e l és D r. R o h r b a c h részéről. Előterjeszti Th a n. 10 kr. — VII. Emlékezés Flór Ferencz felett. D r. P o o r. 10 kr. — VIII. Az ásványok olvadásának új meghatározás

TANULMÁNYOK
AZ
ALDEHYDEK VEGYŰLETEIRŐL
PHENOLOKKAL.

(ELSŐ ÉRTEKEZÉS.)

DI-HYDROXYPHENYL-AETHAN ÉS VEGYŰLETEI.

IRTA
D^r. FABINYI RUDOLF.

(A III. osztály ülésén, 1877. június 11. bemutatta Nendtvich K.)

BUDAPEST, 1877.

A M. TUD. AKADEMIA KÖNYVKIADÓ-HIVATALA.

(Az Akadémia épületében.)



SZEK
DUPLUM

TANULMÁNYOK AZ ALDEHYDEK VEGYÜLETEIRŐL PHENOLOKKAL.

A tudomány történelmében páratlanul áll azon rendkívüli haladás, mely a vegytant az utolsó évtizedek alatt a legfontosabb természettudományok sorába emelte. Csodálatra méltó ezen pár évtized munkájának az eredménye; mennyi, előbb megközelíthetlennnek tartott kérdés nyeré benne meglepő megoldását; mily soha nem várt bepillantást nyújtott a buvár szemének a természet titkos műhelyébe; mennyi rejtélyt hozott napvilágra, a melyeknek érett gyümölcse gyanánt, a legrövidebb idő alatt egész sora az iparágaknak teremtetett, óriási töke hozatott áldásos forgalomba. Azon körülményeket, a melyek e nagyszerű vívmányokat létrehozták, legelső sorban a szénenyvegyületek terén, a vegytani synthesis módszereinek megállapításában és kiművelésében kell keresnünk. A synthesis folytonos tökéletesbülése, kiegészítve alkalmazásában az analysis módszereivel, nyújtá a vegyészeknek ama bűvös kulcsot, mely a jelenkori vegytan kincstárának ajtaját megnyitotta.

Mig a szerves vegytan első időszakában a vegytani kérdések megoldására természetszerűleg és majdnem kivétel nélkül csak az analysis módszerei szolgáltak, s a tudományos igyekezet oda irányult, hogy a természetben előforduló összetett testeket már ismert, egyszerűbb alkatrészeikre felbontsa, felőlők ez uton szerezvén ismereteket, a melyeknek halmazából rendező kezek lassankint a szerves vegytan alapköveit kiválaszták, — addig az évről évre rendkívüli mértékben szaporodó tények helyes méltánylásának és magyarázatának elégtelensége, a homályos, az uralkodó vizsgálati irány segítségével csak legcsekélyebb részben megoldható isomeria növekedő esetei, mindinkább érezhetőbbé tévék a gyakorlatban levő kísérleti irány meddőségét, s a szénenyvegyületek terén való synthesis megalapítását eredményezték.

A végczélt, a vegytani testek létrehozásában működő természet-törvények fölismerésének megközelítését, az analysis és synthesis egymást kiegészítő, tökéletesbült alkalmazása tette lehetségessé. A mi magát a synthesis eljárását illeti, az szellemében lényegesen eltér az analysis módszereitől, sőt épen ellenkező uton igyekszik a természet törvényeinek ismeretébe jutni. Az analysis által szerzett ismeretek felhasználásával ugyanis abba helyezi feladatát, hogy az elemekből vagy egyszerűbb alkatrészekből felépítse az összetett testeket, s kellőleg megválasztott műveletek segélyével ismert, tetzés szerinti alkotásu vegyületeket létesítsen. Rövid megfontolás után megérthető, hogy ezen »összetevő módszernek« kellő tökéletesbitése korában, rövid idő alatt rendkívül számos, vegyalkatában ismert új testet kelle teremtenie, hogy benne eszköz lön nyújtva, az úgynevezett »életerő« fogalmának, a kísérlet eredményei alapján, a helyes határok közé való utasításával, számos, a természetben a növényi és állati szervezetben, előbb csakis ezen életerő működése által létesülhetőnek tartott testet, a laboratoriumokban, műton is előállítani. Megérthető ebből azon tény is, hogy az ily fontos eredményeket szülő kísérleti irányban a jelenkori vegyészek legnagyobb száma különös előszeretettel foglalkozik, hogy ennek következtében alig mulik esztendő, melyben új, fontos syntheticus módszer fel nem találtatnék, mely kiterjedő alkalmazásában ismét ugy a tudományra, valamint a mindennapi életre nézve nagy fontosságu vívmányok által koronáztatik.

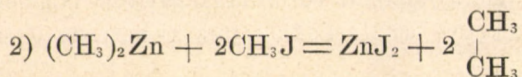
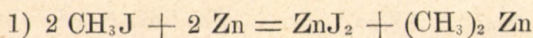
A vegytani synthesis által a szénenyvegyeknek két nagy csoportja nyeretett. E csoportok az egymással vegyi hatásba hozott alkatrészek kapcsolatának neme és módja által különböznek egymástól.

Az első csoportot képezik azon szénenyvegyületek, a melyekben az egyes componensek nem közvetlenül szénenyparányok vegyrokonsága által függnek össze, hanem más, több vegyértékü elemi parányok, mint éleny, kén, phosphor, légeny, vagy fémek stb. közvetítésével. Ide tartoznak a már részben régebben ismert vegyületnemek, mint az aetherek, anhydridek, szénköheny gyökök fémvegyei, aminek, amidek, azo, diazo, hydrazin vegyek stb.

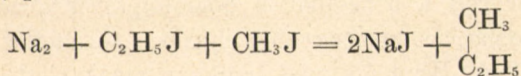
A második főcsoportot képezik azon szénenyvegyületek, a melyeknek alkotása alkalmával az egymással vegyi hatásba hozott componensek közvetlenül szénenyparányok által fűződtek össze.

A synthesis módszereit, melyek ezen utóbbi csoport vegyeinek előállítását czélozzák, általánosságban azon igyekezet jellemzi, hogy segélyökkel methyl, phenyl vagy egyéb szénköneg gyökök, ugyszintén az előbbieknél más elemek vagy paránycsoportozatok által nyert helyettesítési terményei, methan-aethan-benzolba, avagy ezekből helyettesítés által le származtatható terményekbe bevitessenek.

Az első ez irányban való kísérlet a dimethyl (aethan) és a diaethyl (butan) synthesise volt Frankland által 1851-ben, mely azonban csak 1864-ben Schorlemmer kísérletei után lőn helyesen felfogva és méltányolva. Frankland e vegyületeket akképen állítá elő, hogy az illető alkoholok jódegyeit horganyal kezelte. A vegyfolyamat két szakaszban történik:



Frankland felfedezésére következtek 1855-ben Wurtz kísérletei, kinek sikerült különböző alkoholgyököket közvetlen széneny-kapcsolatba hozni egymással, az által, hogy fémmatrium behatásának tette ki az illető alkoholgyökök jódegyeit; péld.:

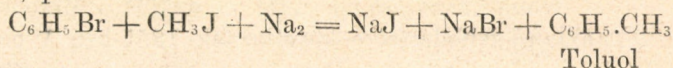


Methyl-aethyl (Propan)

Hogy mily fontosságuak valának már ezen első synthesisek is, kitűnik azon megfontolásból, hogy Frankland és Wurtz felfedezései már lehetségessé tévék a methylalkohol sorozat tagjainak, ezekből pedig ismert műtételek által a megfelelő aldehydeknek, zsirsavaknak, aethereknél stb. synthesis útján a legegyszerűbb tagból, a methylalkoholból való előállítását. Minekutána pedig Kolbe már 1845-ben az elemeiből nyerhető szénkénegből halvanynyali kezelés által a széneny-

tetrachloridhoz, Melsens egy évvel későbbben a szénenytet-rachloridból a methanhoz eljutott volna, Berthelot pedig 1858-ban a halvanynyal kezelt methanból, a methylhalvagból a methylalkoholt nyeré, kitűnik egyszersmind az is, hogy az elősorolt alkoholok, savak stb. synthesise, totalis synthesisnek lön tekinthető, vagyis hogy ezen alapkísérletekben bebizonnyított, miszerint a szénenyvegyületek említett sorozatainak tagjai, például a közönséges alkohol vagy a vajsav elemeikből, széneny, köneny és élenyből, az ugynevezett »életerő« titokteljes működésének igénybevétele nélkül, műuton előállithatók.

A szénenyvegyek létrejöttét illető nézeteknek, az említett alapsynthesisek folytán bekövetkező megváltozásával, mindinkább nagyobb számú syntheticus kísérletekkel találkozunk. Így a hatvanas évek közepén Wurtz eljárása Fittig és Tollens által sikerrel alkalmaztatott az ugynevezett »aromaticus« sorozatban is. Ők állíták elő először műuton a benzol homologjait, a toluolt, xylolt és más e sorozatba tartozó szénkönegeket, az által, hogy egy aromaticus szénköneg-gyök bromidját a methylalkohol sorozatába tartozó valamely alkoholgyök jódvegye behatásának tették ki natrium jelenlétében; péld.:



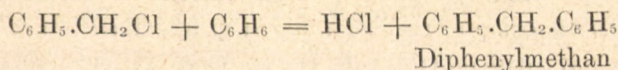
Miután pedig a benzol és homologjai ugyanazon szerepűek az aromaticus sorozatban, mint a methan és homologjai az ugynevezett zsírsorozatban, a megfelelő módszerek felhasználásával sikerült a benzolból és homologjaiból is némely megfelelő aromaticus terményekhez eljutni, s tekintetbe vételével annak, hogy Berthelot még 1858-ban megkezdett kísérleteiben, midőn alkohol vagy eczetsav gőzét (később acetylent) izzó porcelláncsővön vezeté keresztül, a párlat terményei között a benzolt is föllelé, be lön bizonyítva az aromaticus sorozat számos tagjára nézve is, hogy teljes synthesis által, az az elemeikből állithatók műuton elő.

A magasabb hőmérsék egyszerűbb vegyekre való behatásának tanulmányozása, mely Berthelot'ot ¹⁾ a benzol, naphta-

¹⁾ Compt. rend. LXVI. 624.

lin stb. műton való előállítására vezeté, későbbben igen gyakran felhasználtatott s legnagyobbbrészt meglepő sikerrel. Ez uton állittattak elő nagyszámu aromaticus szénkönegek; így nyere például Graebe ¹⁾ érdekes kísérleteiben az anthracent és phenanthrent toluolból.

Egy uj, fontos sora a szénenyvegyeknek, a melyeknek componensei szintén közvetlen széneny-kapcsolatba léptek egymással, Zincke ²⁾ módszere által fedeztetett föl. Zincke ugyanis azt találta, hogy ha benzoylhalvag benzollal beforasztott csőben a 140°C-ra hevittetik (még előnyösebben horganypor jelenlétében) oly vegyfolyamat megyen végbe, hogy minden tömecsből a benzoylhalvagnak a benne foglalt halvanyparány kilép s a jelenlevő benzol tömecsekből egy-egy könenyparányt elvon, azzal sósavat képezvén, miglen a különböző szénköneggyökök szabad széneny vegyértékei egymással összefűződnek s ekképen egy uj test, a diphenylmethan keletkezik; következő egyenlet fejezi ki e vegyfolyamatot:



Messze vezetne czéломtól ha az összes, egymásra gyorsan következő syntheticus módszereket és vívmányaikat részletezni megkísérteném; a Zincke-féle módszert is a többiek közül leginkább csak azon oknál fogva emeltem ki, mivel eredményeiben bizonyos határig rokon azon, Baeyer által néhány év előtt felfedezett, nevezetes és nagy horderejű vívmányok által kísért syntheticus módszerrel, mely Baeyer után »sűrítési« módszernek (Condensations-Methode) ³⁾ is nevezetik, s a melynek bizonyos, később előadandó irányban való alkalmazására saját kísérleteim is vonatkoznak.

A Baeyer-féle syntheticus módszer, a vízelvonás módszérének is nevezhető, a mennyiben segélyével egyszerűbb, élenyt anhydricus vagy kettős kapcsolatban tartalmazó szénenyvegyületekből (mint vizment savak, aectonok, aldehydekből) aromaticus szénkönegek vagy phenolok jelenlétében, mintegy

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Get. VII. 48.

²⁾ Berichte d. deutschen chem. Ges. IV. 298.

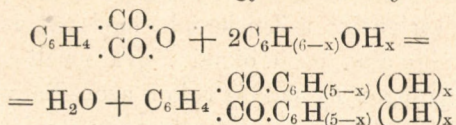
³⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 1867. V. Supplementb. 79.

sűrített és bonyolódtabb alkotásu, a componenseket közvetlen szézenykapcsolatban tartalmazó vegyületek állíthatók elő az által, hogy a víz elemei az egyes componensekből elvonatnak s a hátramaradó részek egymással közvetlen szézenykapcsolatba lépnek.

A víz elemeinek elvonása az illető componensekből, részben magasabb hőmérséknek, leginkább azonban vizetkötő anyagoknak alkalmazása által történik.

Mielőtt saját kísérleteim leírására átmennék, legyen szabad ezen syntheticus módszer nevezetes eredményeiről néhány szóval megemlékezni.

Eltekintve az aldehidek és az acetonek saját tömecséik közt való condensatiójától, ¹⁾ Baeyer a vizelvonás módszerét legelőször a vizmentsavak és phenolok sűrítésénél alkalmazá. ²⁾ Ha ugyanis phtalsavanhydrid és valamely egy vagy több hydroxylt tartalmazó phenol kénsavval enyhén melegítettik, a kénsav által egy tömecs viznek alkatrészei vonatnak el a különböző componensekből s az ekkép felszabadított szézeny parányok illető vegyértékeik helyén fűződnek egymással össze, az ugynevezett phtalein vegyületeket létrehozva. A vegy-folyamat következő általános egyenletben fejezhető ki:



A phtaleinek és helyettesítési terményeik a szerves vegytan legszebb vegyületei közé és a valódi festanyagok sorába tartoznak. Valamennyi phtalein között kitűnik gyönyörű uran-zöld fluoreszenziája által a resorcin-phtalein vagy fluorescein és ennek brommal való helyettesítési terménye a tetrabrom-fluorescein vagy eosin (εως-tól, hajnalpiros színe után), mely jelenleg a kelmefestészetben már keresett czikket képez és nagyban, gyárilag állíttatik elő.

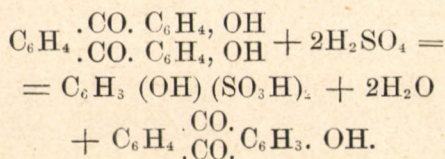
Baeyer módszere s a phtaleinek synthesise mind tudományos, mind ipari tekintetben nagy fontosságot nyert az

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 140. 303; Supplement b.5. 79.

²⁾ Berichte d. deutsch. chemischen Ges. IV. 451. 455. 658. VI. 510. Annalen der Chemie u. Pharm.

által is, a mennyiben a festanyagok egy más ágában constitutionalis kérdések megoldására lőn hivatva. Értem az anthrachinon származékait, az alizarint, chinizarint stb.

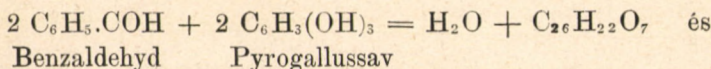
Ha ugyanis tömény kénsavval magasabb hőfokra hevitetnek a phtaleinek, kilép rendesen a phtalsav gyökéhez kötött phenol gyökök egyike, a kénsavval phenol-sulfonsavakat képezvén, míg másrésről a hátramaradó componensek teljesen összezáródnak s anthrachinon származékokat nemzenek. Így képződik például a phenol-phtaleinből, phenol-disulfonsav mellett, a két isomér monohydroxy-antrachinon, A vegyfyolyamat egyenlete következő:



Az eddig még tisztán elő nem állított pyrocatechin-phtalein synthesisének képződik az alizarin; a hydrochinon-phtaleinből pedig hasonló eljárásnál nyerhető a chinizarin. Ezen synthesisek által az illető testek vegyalkata kellő világosságba lőn helyezve.

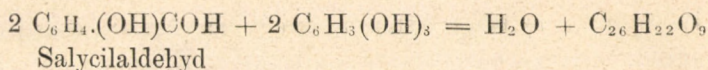
A phtaleinek érdekes csoportjának előállításán kívül kiterjeszté Baeyer iskolája a süritési eljárás alkalmazását más, fontos vegyülets csoportok synthesisére is. Ide tartozik mindenekelőtt az aldehydek és aldehyd nemű testek condensatioja aromaticus szénkönegekkel és phenollokkal.

Az első kísérletek ezen irányban ¹⁾ 1872-ben benzaldehyd és salicylaldehyddal történtek, mely aldehydek pyrogallussavval hozattak vegyi hatásba tömény sósav jelenlétében E két aldehydből ezen körülmények között a pyrogallussavval jegeczes testek képződtek, még pedig két tömecsze az illető aldehydnek egyesült két tömecsével a pyrogallussavnak, egy tömecs viz kilépése mellett, mint következő egyenlet kifejezi:



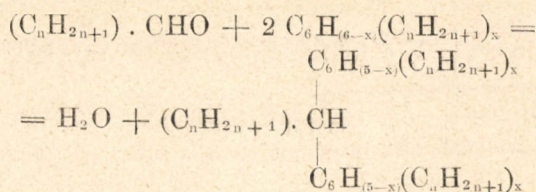
¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Ges. V. 25, 280, 1094.





Hasonló kísérletek eszközöltettek még formaldehyddal és galussavval; itt is jegeczes test képződött az aldehyd és galussav két-két tömeceének condensatiója által, azonban két tömeccs viz lépett ki a reakciónál. Az ide tartozó vegyületek nem tanulmányoztattak tovább. Ezen inkább előleges kísérletek után, megkísérté Baeyer a benzolt és homologjait vegyi hatásba hozni aldehydekekkel és aldehydnemü testekkel. ¹⁾ Tanítványainak néhány év alatt különböző aldehydekek és szénkönegek condensatiója sikerült, ²⁾ s a nyert vegyeknek beható tanulmányozása több fölötté érdekes eredményre vezetett.

Valamennyi vegyülete az aldehydekek szénkönegekekkel akkép képződik, hogy az aldehyd egy tömeceéből az éleny, az illető szénköneg két tömeceéből pedig egy-egy parány köneny viz alakjában kilép s a felmaradó szénköneg gyökök az aldehyd elvont élenyének helyére, tehát az aldehyddel közvetlen széneny-kapcsolatba lépnek. Az egyenlet általánosságban következően fejezhető ki, valamely a zsirsorozatba tartozó aldehyd és aromaticus szénköneg közt:



Igy nyeré például Hepp a monochloraldehydből és benzolból kénsavvali vizelvonás által a diphenylmonochloraehtant:

¹⁾ A. Baeyer. Berichte d. deutsch. chem. Ges. V. 1094. VI. 220. VII. 1190.

²⁾ I. Grabowsky Berichte d. deutsch. chem. Ges. VI. 224.

G. Goldschmidt » » » » » VI. 985. 1501.

G. Goldschmidt u. E. Hepp Ugyanott VI. 1504.

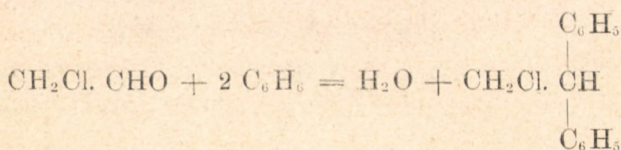
E. Hepp. » » VI. 1439. VII.

1409. 1420.

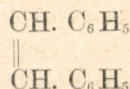
O. Zeidler Ugyanott VII. 1180.

J. Weiler » VII. 1181.

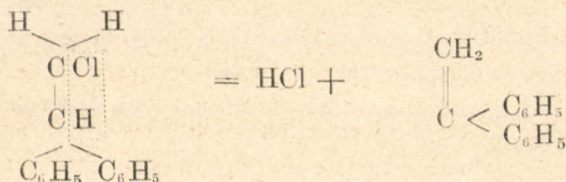
O. Fischer » VII. 1191.



melynek száraz destillációjánál sósav képződése mellett a már Laurent által 1843-ban felfedezett és ujabban Limpricht és Schwanert ¹⁾ legutóbb pedig Zincke ²⁾ által tanulmányozott szénköneg a stilben képződött. Miután Zincke a stilben élenyítésénél benzaldehydet és benzoësavat nyert, a stilben alkotása okvetlenül akkép fogandó fel, hogy alapját aethylen képezi, melynek mindkét szézenyében egy-egy kõeny parány phenyl által van helyettesítve, tehát képlete:



A dyphenyl monochloraethan száraz destillációjának terménye tehát egy újabb adatot szolgáltatott azon érdekes tüneményhez, melyet tömecebeli áthelyeződésnek nevezhetünk s melynek törvényei legnagyobb részben még teljesen ismeretlenek. Mert, ha a diphenylmonochloraethan párlásánál normalis értelemben történt volna a sósav lehasítása, nem stilbennek, hanem a vele isomer diphenylaethylennek (isostilben) kellett volna előállania:

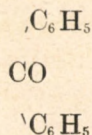


a melynek élenyítésénél benzaldehyd és benzoësav nem képződhetnék, hanem minden valószínűséggel — főleg Goldschmidtnak a diphenylaethan élenyítésénél nyert tapasztalatai után ³⁾ — a CH₂ csoport lehasításával, CO₂ és H₂O alakjában, egy keton a benzophenon:

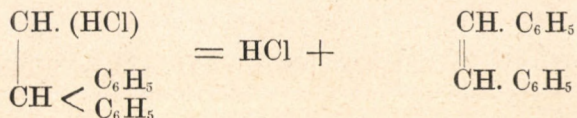
¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 145. 330.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. (1872.) V. 624.

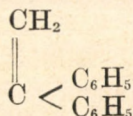
³⁾ » » » » » (1873.) VI. 1503.



A dyphenylmonochloraethan szárazpárlásánál tehát okvetlenül parány, illetőleg paránycsoportozat helycserélésének — átvándorlásának — kellett végbemennie, következő értelemben:

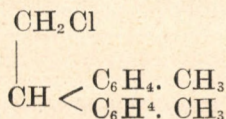


Nemsokára ezután sikerült Heppnek a stilbennel isomer diphenylaethylent is előállítani, ugyancsak a diphenylmonochloraethanból annak alkoholos kali oldattal való hevítése által és bizonyítani, hogy a diphenylaethylen alkotása a következő:

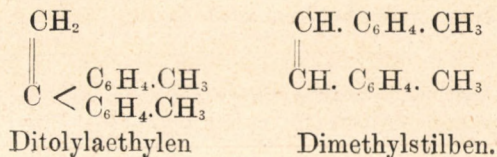


mert élenyítésénél szénsav és víz mellett tényleg csakis benzophenon képződik.

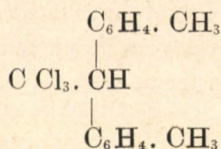
A diphenylmonochloraethan előállításához hasonló módon sűríté Hepp a toluolt monochloraldehyddel, s a nyert ditolylmonochloraethanból:



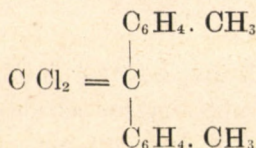
az előbbeni reakcióknak megfelelő eljárással előállítá a ditolylaethylent (isodimethylstilben) és a vele isomér dimethylstilbent:



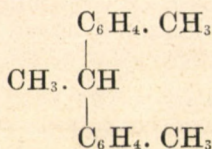
Ugyanő tanulmányozá még a monochloraldehyd condensatióját aethylbenzollal, xylollal, mesitylennel és a crotonchloralét benzollal. Fischer O. alkalmazá Baeyer módszerét a chloral és az acetaldehyd toluollal való sűrítésére nevezetes végeredménnyel. A dimethylphenyl-trichloraethan



és — ennek alkoholos kalyhydrattal való kezelése által — a dimethylphenyl-dichloraethylen



vegyeken kívül, sikerült előállitania a dimethylphenyl-aethant is

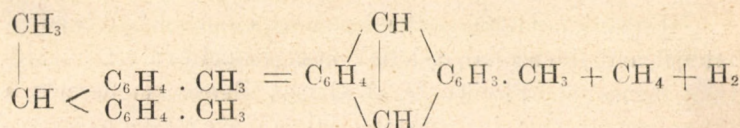


és meghatároznia e vegyületek alkotását, mely a fönnebbi képletekben van előtűntetve. Legnevezetesebb eredménye volt azonban a methylanthracen synthesise, mely test Liebermann és Fischer ¹⁾ buvárlata szerint, az előbb az alizarinnal isomérnek tartott chrysophansavnak (dyhydroxymethylanthrachinon) és a Liebermann ²⁾ által a legutóbbi időben a rebarbara gyökérből előállított emodinnak (trihydroxymethylanthrachinon) alapvegyét képezi.

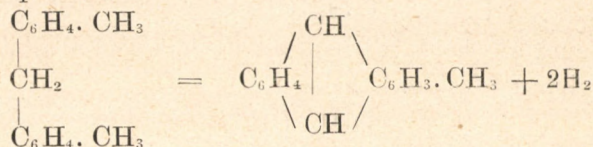
Fischer Berthelotnak ismert eljárását alkalmazta s a dimethylphenyl-aethan gőzét izzó csövön vezetése keresztül, a mildőn is a párlat terményei közt a methylanthracent nyeré. E vegyület képződése következő vegyfolyamatban van előtűntetve:

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 1876. 183. 158.

²⁾ » » » » » » » » 159.



A methylantracén synthesise Fischer által ugyan nem birt már az ujdonság érdemével, a mennyiben rövid idővel előtte Weiler ¹⁾ is kimutatta volt, hogy az általa nyert dime-thylphenyl-methan sűrítési terményből is, hasonló eljárás mellett képződik:



Mindaméltt újabb megerősítését hozta azon ténynek, hogy nemcsak a phtaleinekből, hanem az aldehyd-szénköneg sűrítési terményekből is, igen egyszerű művelet által átlehet menni az anthracén vegyeinek sorozatába.

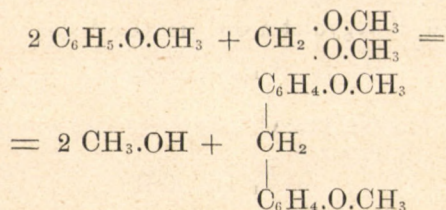
Miután az aldehydek legfontosabb condensátiói aromaticus szénkönegekkel gondosan tanulmányoztattak s valamenynyi condensátiónál kitűnt volna, hogy az aldehydek vegyülésénél szénkönegekkel, mindig egy tömecsze az aldehydnek egyesül két tömecsével az illető szénkönegnek, egy tömecs viz kilépésével, megkísérté Baeyer a phenolok condensatióját a zsirsorozatba tartozó aldehydekkel, azon reményben, hogy bizonyos körülmények között itt is sikerülend a legegyszerűbb sűrített testekhez, s ezekből alkalmas reakciók által hydroxyl-tartalma érdekes vegyületekhez eljutni. Az első kísérletek azonban methylallal, aethylaldehyddel és a közönséges phenollal nem vezettek kedvező eredményre. A legváltozatosabb körülmények között vétettek fel e kísérletek tanítványai által több ízben, anélkül azonban, hogy használható eredmény éretett volna el; »mindig phenolnemű gyanták képződtek, melyek nem valának jegeczithetők és ekképen tisztán elő nem állitathatók.«

Miután a sikertelen kísérletek alapján gondolható volt, hogy talán a phenol hydroxyle is lép a condensátiónál vegyi-

¹⁾ Berichte d. deutschen chem. Ges. VII. 1181.

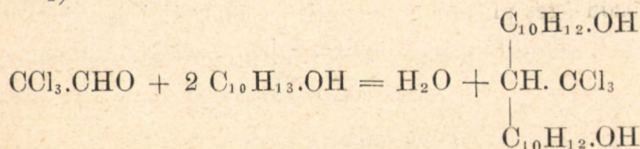
hatásba, ez által bonyolódott szerkezetű gyantás anyagok képződésére nyújtva alkalmat, megkísértetett e gátló körülmény elkerülése az által, hogy állandóbb phenoltest vétetett munkába. Így kezdé meg Baeyer tanácsára ter Meer ¹⁾ az anisol condensatióját methylallal. Az anisolban a methylgyök a hydroxyl könenyének helyét foglalván el, állandóbbá teszi a phenoltskevesbbé hajlandóvá hydroxyle helyén vegyihatásba lépni.

ter Meer kísérlete teljes eredménnyel koronáztatott. Következő egyenlet értelmében nyeré a dymethoxyphenylmethant:



E vegyfolyamatnál tehát szintén két tömecsze a phenol-vegynek egyesült egy tömecsével az aldehydnek, egy tömecs könenynek a kilépése mellett, mely a felszabaduló methoxyl gyökök által methylalkohollá lön megkötve. A dimethoxyphenyl-methan methylgyökeinek könenynyel való helyettesítésén és így a dihydroxyphenyl-methan előállításán azonban ter Meer hasztalanul fáradozott.

Más oldalról azonban sikerült ugyanazon időben az első hydroxyl tartalmu phenol-aldehyd condensationnak a létesítése. Jäger E. kiindulván az állandó chloraltól és fölcserélvén a phenolt a kitünően jegeczedő thymollal, kénsavval való vizelvonás által nagy jegeczekben nyeré a dithymyl-trichlor-aethant ²⁾):



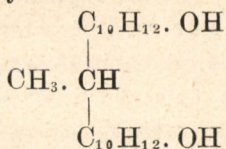
¹⁾ Inaugural Dissert. 1875. Strassburg.

Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. VII. 1200.

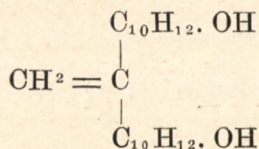
²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. VII. 1197.

Inaugural Dissert. 1875. Strassburg.

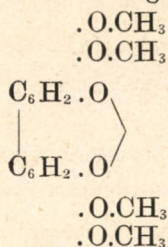
A dithymyl-trichloraethannak horganypporral való redukciója által előállítá Jaeger a halványmentes aldehyd-thymol vegyet is, a dithymyl-aethant:



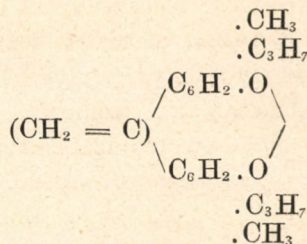
Ugyanezen műveletnél egy más vegyet is nyert, mely az aethylen sorozatába tartozónak bizonyult s a Hepp által előállított diphenyl-aethylen és dimethylphenyl-aethylennek analog alkotású. E vegyület a dithymyl-aethylen



mely annyiban is érdekes, mivel vörös vérlugsóval való élenyítésénél egy chinonnemű vegyületet ad, melynek alkotása a Liebermann ¹⁾ által tanulmányozott cörulignon vegyalkatához nagy hasonlatosságot mutat:

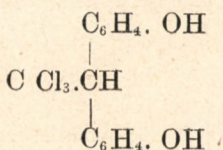


Cörulignon



A dithymyl-aethylen chinonja.

A Jäger által nyert tapasztalatok felhasználásával most a közönséges phenol condensatioja chorallal is sikerült. ter Meer ²⁾ előállíthatá a dihydroxyphenyl-trichloraethant:



¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 169. 221.

²⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. VII. 1200

Ekképen ki lön mutatva a lehetőség a közönséges phenolnak az aldehyd származékaival való egyszerű condensálására. A dihydroxyphenyl-trichloraethan reductiója azonban oly értelemben, hogy halvány parányai könnyen által helyettesítsenek s ekképen a phenolnak aethylaldehyddel való leg-egyszerűbb süritési terménye képződjék, ter Meernek mindenféle körülmények között eszközölt kísérletei daczára sem akart sikerülni. Horganyporrali reduktiónál nyert ugyan egy halványmentes terményt, azonban ez nem az aethan, hanem az aethylen származékaihoz tartozónak bizonyult.

Azon tény, hogy az aethylaldehyd süritése phenollal, ismételt kísérletek daczára sem volt eszközölhető, most annyival is inkább feltűnt, mivel a fönnebb említett vegyületek képződése és egyéb észlelések, minden gondolható okot, a kérdéses vegyület nem létezhete felől, el nem fogadhatóvá tettek.

Ezen körülmények között szólittatám fel Baeyer tanár által a kérdéses vizsgálat újbóli fölvételére. Baeyer módszerének különböző irányban való áttanulmányozása után, megkezdém a múlt félév folyama alatt a közönséges phenol, aethylaldehyddel való süritésének megkísértését; munkám rövid idő alatt a kívánt sikert eredményezé s folyama a következő sorokban van leírva.

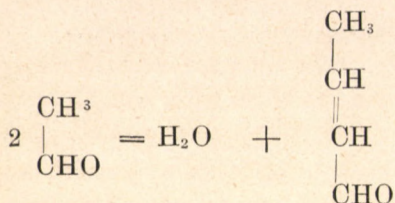
Miután az addigi, kénsavval és sósavval eszközölt süritési kísérletek, különböző hígító szerek alkalmazása mellett is kedvezőtlenül végződtek volt, vizelvonó anyagul kísérleteimben tiszta ónhalvagot használtam. Valamennyi kísérletnél akár a tiszta, akár a változatos arányban chloroformmal hígított phenolaldehyd elegyhez lön is tisztán vagy chloroformmal hígított ónhalvag hozzáolva, a végeredmény minden esetben egy sötétbarna színű, nyúlós, gyantanemű testet képezett. Az előadandó módszer követésénél azonban kitűnt, hogy az egészen tömény, tiszta testek kezelése tiszta ónhalvaggal még a legdúsabb sikerrel járt. Az általam követett eljárás általánosságban következő volt.

Olvasztott phenollal lemért mennyiségű paraldehyd vastagfalu palaczkban jól összekevertetett (1 gr. aldehyd megkiván elméletileg a keresett vegyület létrehozására 4.3 gr.

phenolt; czélszerűnek találtam 1 gr. aldehydra 5 gr phenolt venni) és a jól hűtött elegyhez cseppenkint ónhalvag hozzagoltatott. A vett phenol-aldehyd elegy súlyának egy hetedrészét képezte rendszerint a fölhasznált ónhalvag mennyisége.

Az ónhalvag és phenol-aldehyd elegy közt végbemenő vegyfolyamat igen hatályos s csak gondos hűtés és szünetektől kísért cseppenkinti elegyítés, folytonos keverés és rázás mellett ad használható végterményt. Már első cseppjei az ónhalvagnak halványvörös szinezést idéznek elő, mely a vegyfolyamat alatt a vörös szín valamennyi árnyalatát keresztülfutja, a míg a befejezett reakciónál a termény sötétbarnavörös színt ölt és igen sűrű, nyúlós, gyantanemű testet képez. A vegyfolyamat befejezettnek tekinthető, ha az utolsó ónhalvag cseppek hozzáadásától számított félóra lefolyásával a terményen ónhalvagtól származó füst még mindég mutatkozik. A termény ekkor sok hideg vízzel lehetőleg jól összegyuratik és mosatik, míg az ónhalvag és főlöselegben vett phenol legnagyobb része eltávolittatott. Ezután olvadásáig melegittetve vízben, folytonos új vízmennyiségekkel addig mosandó, míg a lefolyó víz többé nem ad ónra reáktiót.

Miután a termény, később előadandó okoknál fogva, vízzel ki nem főzhető, a phenol pedig az érintett kezelés daczára is nem csekély mennyiségben makacsul visszamarad, szükségessé válik a terményt túlhevített vízgőzzel való párlásnak alávetni, mely műtétnél — mely a használatba vett phenol-aldehyd mennyisége szerint 4—24 órányi időt igényel — a vízgőzökkel a phenol utolsó részletei is a szedőbe általmennek. Nem kis mennyiségben lép fel azonkívül a szedőben egy folyadék, mely tulajdonságai után ítélve legnagyobbbrészt crotonaldehydből áll. A crotonaldehyd képződése a phenol-aldehyd elegynek ónhalvaggal való süritésénél, nem lehet feltűnő, a mennyiben már Kekulé megmutatá, hogy aethylaldehydből — szintén condensatio útján — nyerhető, ha ez utóbbi horganyhalvaggal vagy sósavval kezeltetik, következő egyenlet értelmében:



A vízzel és vízgőzökkel eltávolítható anyagoktól és magától a víztől lehetőleg megszabadított termék ezután aetherben feloldatott, s aetheres oldata, a víz utolsó nyomainak eltávolítására, olvasztott mészhaltvaggal hosszabb ideig állni hagyatott. Szűrlezés után az aether vízfürdön lehetőleg elűzetett. Az így kezelt termék a kihülés után sötétbarna vékony rétegben vörös színnel áttetsző, fölötte kemény, üveg-nemű gyantát képez, kagylós töréssel.

Hasonló, habár kevesebb szilárd gyantát nyertek volt az előttem e tárggyal foglalkozók is, s további tisztítási és jegeczítési kísérleteik eredménytelenségét hasonló sorssal ismételttem én is. Talán valamennyi ismert mód és öldőszer vétetett elő általam, anélkül, hogy belőle egy-nemű testnek csak nyomát is nyerhettem volna. A hasztalan kísérletekkel már föl kellett volna hagynom, midőn legutóbb a gyantanemű testnek légüres térben és magasabb hőfoknál való viseletét kívántam még megvizsgálni. Kísérleteim nem várt, meglepő sikerrel végződtek.

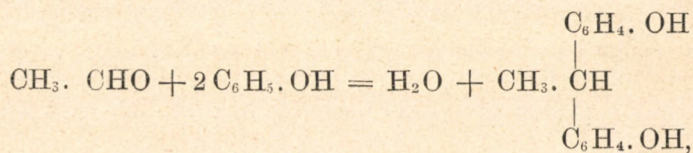
Mig közönséges nyomásnál a gyantanemű anyag olvadási pontján túl csak valamivel hevítve, tökéletesen phenolra és fölötte kellemetlen szagu terményekre felbomlik, addig légürestérben bomlása csak részleges, sőt a mint kitünt, az előállítani óhajtott vegyület is — a phenol legegyszerűbb süritési terménye aldehyddel — a párlat terményei között foglaltatik.

A kedvező eredmény, a kísérletnek nagyobb mennyiséggel való ismétlésére fölbátorított. Erős falú, tubulussal ellátott göreb, 1 meter hosszú és 3 centimeter átmérőjű, vastag falú üvegcsővel ellátva, kapcsolatba hozatott egy kitünő, forgantyús légszivattyúval. Folytonos, erős szivattyúzás mellett, 0—10 millimetryi nyomásnál, a 225—230 °C-nál jött forrásba a gyanta s mintegy $\frac{1}{3}$ része párolgott át a hűtőül al-

kalmazott csőbe, abban sűrű, világosvörös folyadékot képezve, mely rövid idő alatt megmerevült*)

Részleges bomlás azonban e műtételnél sem kerülhető el, s a párlás terménye ezért még váltig sem áll a keresett, tiszta vegyületből; phenol és egyéb tovább nem vizsgált, kellemetlen szagu termények képezik a párlat nagy részét. Folytatott kísérletek által azonban sikerült a nyert párlati termények oldhatósági viszonyait kipuhatolnom és elkülönítésökre felhasználnom. Forró ligroin a kérdéses és egy második vegyület kivételével, a többi mellékterményeket könnyen feloldja, s a ligroinnal két-háromszor kifőzött és kimosott maradék két vegyülete, forró benzolból szintén külön nyerhető. Ez azonban csak egy módon érhető el jól; ha ugyanis a forró benzolos oldathoz ligroin folyaszatlik, míg erős zavarodás áll be; az oldat lehülésénél ekkor a hengerűveg megtelik fehér, olykor centiméternyi hosszú, egy központból sugáralakulag kiinduló vastag tűkkel, melyekről az anyalug azonnal leöntendő. Az anyalug kissé besűrítve és ismét ligroinnal elegyítve, új, már kevesbbé tiszta, vörössesárga színű jegeczeket ad, melyek azonban az első oldatbeliekkel átjegeczítésök után ugyanazonos összetételűek. Az utolsó anyalug újból besűrítve és mint előbb kezelve sárga, sűrű, tetszőleg egynemű olajat ülepít le, melynek vizsgálata még nincsen befejezve.

Ha a kérdéses vegyület a többi aldehyd, szénköneg és phenol condensatiók mintája szerint képződött, az az jelen esetben következő egyenlet értelmében:



ugy tömegssúlya és százalékos összetétele következő számok által fejeztetik ki:

*) A kísérlet bizonyos elővigyázatot igényel; a nagy nyomás következtében két alkalommal durrant el a göreb a párlás legjobb folyamata közben.

C_{14}	—	168	—	78.50	%
H_{14}	—	14	—	6.54	»
O_2	—	32	—	14.96	»
<hr/>					
$C_{14}H_{14}O_2$	—	214	—	100.00	%

A benzolból nyert, kénsav fölött szárított vegyület elemzése pedig következő eredményt adott:

Adatok: 0.2600 gr. anyag elégetésénél nyeretett
 0.7690 gr. CO_2 és
 0.1595 gr. H_2O .

Ez adatoknak megfelel:

C. — 80.66 %
 H. — 6.82 ».

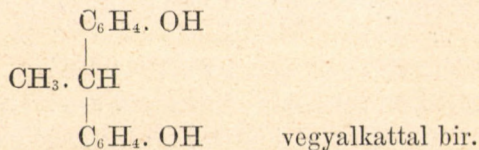
Ezen eltérés a százalékokban magyarázatát lelte azon körülményben, hogy a kérdéses vegyület még benzolt tartalmazott, mely hevítés által eltávolítható volt; a talált százalékok egy oly vegyületnek felelnének meg, mely két tömecsére a di-hydroxyphenyl-aethannak, egy tömecs jegecz-benzolt tartalmazna. Egy ily alkotásu vegyület

$2(C_{14}H_{14}O_2), C_6H_6$ százalékos összetétele:

C. — 80.63 %
 H. — 6.72 »

mely százalékok igen jól összeegyeznek az elemzés által találtakkal.

Teljes bizonyosságot nyújtanak azonban a következő elemzési adatok arról, hogy kísérleteimben a phenolnak aldehyddel való vegyülése szintén az ismert tömecsés arányban történt, hogy tehát a nyert vegyület valóban $C_{14}H_{14}O_2$ összetétellel, s később kimutatandó okoknál fogva, az egyenletben kifejezett



A nyert vegyület ugyanis sok forró vízben feloldható és vizes oldatának lehülésénél lágy, fehér, selyemfényű lemezekben kiválik. Légüres térben kénsav fölött szárítva e test nem

változik és jegeczvizet nem tartalmaz. A tökéletesen tiszta és száraz anyag elemzéséből annak következő százalékos összetétele folyik:

- Adatok. 1) 0.2590 gr. anyag élenyáramban elégetve adott
 0.7445 » szénsavat és
 0.1532 » vizet.
 2) 0.2065 gr. anyag élenyáramban elégetve adott
 0.5941 » szénsavat és
 0.1217 » vizet.

Kísérletileg talált		$C_{14}H_{14}O_2$		Különbség	
		részére számított			
	1.	2.		1.	2.
C.	78.40	78.46	78.50	— 0.10	— 0.04
H.	6.55	6.55	6.54	+ 0.01	+ 0.01

A di-hydroxyphenyl-aethan hajszálcsőben a 122 °C-nál olvad átlátszó, szintelen folyadékká, feljebb hevítve a 180 foktól kezdve mindinkább sötétülő vörös szint vesz föl, és a 230 foknál teljesen elszenesedik, épen azon hőfoknál tehát, a melynél légüres térben lepárolható.

A di-hydroxyphenyl-aethan reakciói.

Hydroxyl tartalmánál fogva égvényekben, — natronlúgban, ammoniakban — könnyen oldódik s égvényes oldatából savak által eredeti alakjában, fényes lemezekben leválasztható. Sói különös érdeket nem nyújtva, nem vizsgáltattak tovább.

Aljas eczetsavas ólom oldata a di-hydroxyphenyl-aethan vizes oldatában fehér, terjedelmes csapadékot idéz elő, mely eczetsavban könnyen feloldható. Vashalvag sárgásbarna csapadékot idez elő; lényeges sav sötétzöld színeződést.

Mind kénsavas, mind jegeczetsavas oldatában való élenyítésénél chromsavval, jellemző termény eddig még nem nyertett, noha a chromsav általa erőlyesen színítettik; több kilátást nyújt használható terményre vörös vérlúgsóval való élenyítésénél.

A legjellemzőbb reakciót mutatja a di-hydroxyphenyl-aethan légénysavas ezüst oldattal. Vizes, még szebben, ammóniagos oldatában melegítve légénysavas ezüstéleggel azonnal tökéletesen felbomlik, az aethylaldehyd szaga észlelhető s az edény fényes ezüstitűkörrel vonódik be. E feltűnő könnyű bomlást mutatják ugyanazon körülmények között a későbbben ugyanezen laboratóriumban előállított süritési terményei az aldehydnek thymollal, resorcinnal és pyrogallollal is.

Brom iránti viselete.

A di-hydroxyphenyl-aethan jégezetben oldatott és oldathoz a bromnak 33%-os jégezetes oldata cseppenként, rázás közben hozzagoltatott, míg a folyadék szabad bromnak színét mutatta. A brom fölöslege kénessav oldattal bromkönenysavvá alakítottatott át, mire az egész folyadék sok hideg vízbe öntetett s a nyert fehér, terjedelmes csapadék vízzel teljesen kimosatott. Aetherben oldva, az oldószer elpárlásával fehér, bromtartalmu, jégezes gümők nyertek.

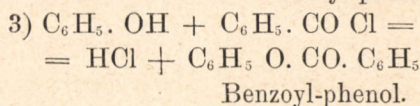
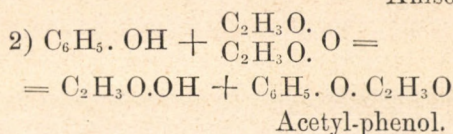
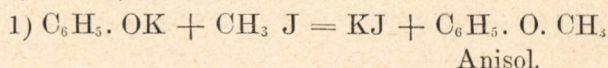
Sajnos, hogy ezen előleges kísérleten kívül, nagyobb mennyiségben nem ismételhettem a bromtermény előállítását, a mennyiben az eddig nyert egészen tiszta di-hydroxyphenyl-aethan mennyisége csak néhány grammot tett ki s különböző célokra szükségeltetett.

Di-benzoyl-di-oxyphenyl-aethan.

Hogy a nyert aldehyd-phenol süritési terményben foglalt hydroxylek száma kipuhatótassék, szükségessé vált annak valamely alkohol vagy savgyökkel való aethernemü származékát előállítani, mely alkalommal a süritési termény tömegebe lépett alkohol vagy savgyökök száma, a süritési termény hydroxyleinek számát adja; a mennyiben a betartott kísérleti körülmények között csak a tömecsben foglalt hydroxylek könenye helyettesíthető az illető alkohol vagy savgyökök által.

E célra rendszerint három eljárás szolgál. Az illető test kaliumsója kezeltetik valamely alkoholgyök jodidjával vagy pedig hevítettik az illető test valamely sav anhydridjével, vagy végre az utóbbinak halvagával. A vegyfolyamat

ezen eljárásoknál konkrét esetben, például a phenolnál következőképen megyen végbe :



Legelőnyösebbnek találtam a nyert anyag csekély mennyisége miatt, a rendszerint legbiztosabban célhoz vezető módot, a benzoylhalvaggal való kezelést alkalmazásba venni. A tiszta anyag egy grammja néhány óráig négy gramm benzoylhalvaggal, függélyes hűtő cső alkalmazása mellett, enyhe forrásban tartatott. A vegyfolyamat igen élénk és sósavgőzők tömeges föllépésétől kísért. Kihülése után a test sárga, majdnem szilárd anyagot képezett; hogy a benzoylhalvag fölöslegétől megszabadításék, igen hígított szénsavas kalicldatban eldörzsöltetett s azzal enyhén pálittatott; az oldat leöntése után újból hasonló módon kezeltetett s végre szűrőre hozva tiszta vízzel addig mosatott, míg a lefolyó vízben benzoësav többé nem lépett föl. Megszáritva sárgásfehér port nyertem, mely forró alkoholban oldva, az oldat lehülésénél hosszú, fényes, majdnem szintelen tűkben kifejegezdedt. A nyert benzoylvegy mennyisége az elméletileg megkívánt volt.

Ezen benzoylvegy benzolban nehezen oldódik, aetherben pedig csak a forralásnál. Legkönnyebben oldható acetonban, mely oldószerből hosszabb állás után mérhető nagyságu, fényes, csúcsos hasábokban jegezdedik. Légüres térben kénsav fölött megszáritva a 152° C-nál szintelen folyadékká olvad és csak a 270°-nál kezd felbomlani. A hajszál csőben olvasztott test csendben csak a 100-ik fok alatt szilárdul ismét meg. Elemzésénél élenyáramban következő adatokat nyertem :

0.2047 gr. anyag adott

0.5954 » szénsavat és

0.0985 » vizet

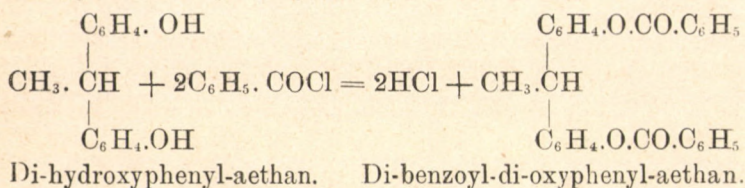
A vegyületben ezen adatok alapján százalékokban foglaltatik:

C — 79.33, H, — 5.35%

Ha az aldehyd-phenol süritési terményben két könnyű parány, mint előre várható. helyettesített két benzoylgyök által, a nyert benzoylvegyületből: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} (\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ elméletileg számított százalékok a következők:

C. — 79.62 és H. — 5.21%

Az elméletileg számított a talált százalékokkal jól egyezvén, állitható tehát, hogy a nyert süritési terményben két hydroxyl foglaltatik, és a vegyfolyamat közte és a benzoyl-halvag közt, ekképen folyt le:



E tárgy s az aldehyd-phenol condensatio más érdekes kérdésének vizsgálata folyamatban van s további eredményeiről legközelebbi értekezésemben lesz szerencsém jelentést előterjeszteni.

München, a tudományos akadémia vegytani intézetében.
1877. márczius hóban.



2739-1922/23

módja. Szabó. 16 kr. — IX. A gombák jelleme Haszlinzsky. 10 kr. — Adatok a zsírfelszívódáshoz. Thanhoffer. 60 kr. — XI. Adatok a madárszem fésűjének szerkezetéhez és fejlődéséhez. Mihalkovics. 25 kr. — XII. A vese vérkeringési viszonyairól. Högges. 50 kr.

Negyedik kötet. 1873.

I. A magyar gombászat fejlődéséről és jelen állapotáról. Kalchbrenner. 25 kr. — II. Az Aethyloxalátnak hatásáról a Naphtylaminra. Balló. 10 kr. — III. A salvinia natans spóráinak kifejlődéséről. Jurányi. 20 kr. — IV. Hyrtl Corrosio-anatomiája. Lenhossek. 10 kr. — V. Egy új módszer a földpátok meghatározására kőzetekben. Szabó. 80 kr. — VI. A beocsini márga földtani kora. Hantken. 10 kr.

Ötödik kötet. 1874.

I. Emlékbeszéd Kovács Gyula fölött. Gönczy. 10 kr. — II. Magyarország téhelyröpiinek futócsfélei. Frivaldszky. 40 kr. — III. Beryllium és aluminium kettős sók. Weikov. 10 kr. — IV. Jelentés a Capronamid előállításának egy módjáról. Fabinyi. 10 kr. — V. Időjárási viszonyok Magyarországon 1871. évben; különös tekintettel a hőmérsékre és csapadéokra. 7 táblával. Schenzl. 50 kr. — VI. A Nummulitok rétegzeti (stratigraphiai) jelentősége a délnyugati közép-magyarországi hegység ó-harmadkori képződményeiben. Hantken. 20 kr. — VII. A vízből való élet- és vagyonmentés és eszközei. Kenessey. 20 kr. — Adatok a látahártya-maradvány kórodai ismeretéhez. VIII. Hirschler. 15 kr. — IX. Tanulmány a régi zsidók orvostanáról. Dr. Rózsay. 25 kr. — X. Emlékbeszéd Agassiz Lajos k. tag fölött. Margó. 15 kr. — XI. A rakovaci sanidinrachyt (?) és földpátjainak vegyelemzése. Koch. 10 kr.

Hatodik kötet. 1875.

I. Emlékbeszéd gr. Lázár Kálmán felett. Xántus. 10 kr. — II. Dorner József emléke. Kalchbrenner. 12 kr. — III. Emlékbeszéd Török János l. t. felett. Érkövy. 12 kr. — IV. A suly- és a hő állítólagos összefüggéséről. Schuller. 10 kr. — V. Vizsgálatok a kolozsvári m. k. tud. egyetem vegytani intézetéből. Dr. Fleischer. 20 kr. — VI. A konyakainai meteorok mennyileges vegyelemzése. Dr. Than. 10 kr. — VII. A színérzésről indirect látás mellett. Dr. Klug. 30 kr. — VIII. Egy felszíni Hypogaeus. Haszlinzsky. 10 kr. — IX. A margitszigeti hőforrás vegyi elemzése. Than. 10 kr. — X. Öt közlemény a m. k. Egyet. vegytani intézetéből. Előterjeszti Than. 20 kr. — XI. A kőzetek tanulmányozásának módszerei stb. Dr. Koch. 30 kr. — XII. Nyolcz közlemény a m. k. egyetem vegytani intézetéből. Előterjeszti Than. 30 kr.

Hetedik kötet. 1876.

I. Vizsgálatok a kolozsvári m. k. tud. egyetem vegytani intézetéből. Közli Dr. Fleischer	20 kr.
II. Bárány Prónay Gábor emléke. Haberer	12 kr.
III. A légnyomás változásainak pontos meghatározásáról. Schuller	10 kr.
IV. Négy közlemény a m. kir. orvosi tanintézetből. Bemutatja Dr. Thanhoffer	50 kr.
V. Pólya József emléke. Dr. Török	10 kr.
VI. Tanulmányok a talaj absortiója fölött. Dr. Pillitz	20 kr.
VII. A szőlő öblöye. Haszlinzsky	10 kr.
VIII. Az agy féltekéinek és a kis agynak működéséről. Balogh.	40 kr.

IX. Krystálytani vizsgálatok a betléri wolnynon. 3 képtáblával. Szácskay.	Ár 30 kr.
X. Az agy befolyásáról a szívmozgásokra. Balogh	10 kr.
XI. Két isomér Monobromitronaphthalinról. Dr. Fabinyi	10 kr.
XII. Kubinyi Ferencz és Ágoston életrajzuk. Nendtvich	10 kr.
XIII. Jelentés Görögországba tett geologiai utazásairól. Dr. Szabó	10 kr.
XIV. A felsőbányai trachit wolframitja. 1 táblával. Dr. Krenner	10 kr.
XV. Vizsgálatok a kolozsvári m. k. tud. egyetem vegytanintézetéből. 6) A cyansav vegyületek szöveti alkatáról. Dr. Fleischer	10 kr.
XVI. A villányosság kiegyenlődése a szikrában és a szigetelőlk oldalinfluentiája. Kont.	10 kr.

Nyolczadik kötet. 1877.

I. Az isogonok rendhagyó menetéről Magyarország erdélyi részeiben. Schenzl	40 kr.
II. A hortobágyi keserűvíz elemzése. Dr. Schvarcz	10 kr.
III. Adatok a járulékos gyökök fejlődéséhez. Schuch	10 kr.
IV. Vizsgálatok a fulminátok (dursavvegyek) vegyalkata fellett. Dr. Steiner	20 kr.
V. Az emberi vese Malpighi-féle lobrai. Lenhossék József.	20 kr.
VI. Adalékok a kárpátok földtani ismeretéhez. Hantken Miksa.	10 kr.